



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 40 278 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 06 C 9/00**  
C 06 B 25/04  
C 06 B 31/28  
C 06 B 33/08

DE 195 40 278 A 1

②1 Aktenzeichen: 195 40 278.2  
②2 Anmeldetag: 28. 10. 95  
④3 Offenlegungstag: 30. 4. 97

⑦1 Anmelder:

Dynamit Nobel GmbH Explosivstoff- und  
Systemtechnik, 53840 Troisdorf, DE

⑦4 Vertreter:

Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,  
50667 Köln

⑦2 Erfinder:

Hagel, Rainer, Dr., 91058 Erlangen, DE; Redecker,  
Klaus, Dr., 90431 Nürnberg, DE

⑤5 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	33 21 943 A1
= EP	01 29 081 A1
US	45 81 082 A
EP	05 80 486 A1
= US	53 53 707 A

⑤4 Blei- und Barium-freie Anzündsätze

⑤7 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Blei- und Barium-freie Anzündsätze mit Initialexplosivstoffen im Gemisch mit Sauerstoff-liefernden Substanzen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Initialexplosivstoffe aus Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalzen von Dinitrobenzofuranen und die Sauerstoff-liefernden Substanzen aus Metallperoxiden, Nitraten von Ammonium, Guanidin, Aminoguanidin, Triaminoguanidin, Dicyandiamidin sowie den Elementen Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Cer und/oder mehrwertigen Metalloxiden ausgewählt sind. Die erfindungsgemäßen Anzündsätze weisen eine erhöhte Stabilität gegenüber bekannten schadstofffreien Anzündsätzen auf.

DE 195 40 278 A 1

Best Available Copy

## Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind Blei- und Bariumfreie Anzündsätze mit Initialexplosivstoffen im Gemisch mit Sauerstoff-liefernden Substanzen.

Aus der EP-0 031 045 B1 ist die Verwendung von Zinkperoxid als alleiniges oder anteiliges Oxidationsmittel in sprengstoffhaltigen oder pyrotechnischen Gemischen bekannt.

Die EP-0 129 081 B1 beschreibt Blei- und Bariumfreie Anzündsätze aus Initialexplosivstoffen im Gemisch mit Zinkperoxid als Oxidationsmittel, die als Initialexplosivstoffe Strontiumsalze des Mono- und/oder Dinitrodihydroxydiazobenzols in Anteilen zwischen 5 und 70 Gew.-% im Gemisch mit Passivatoren sowie zusätzlich noch Tetrazen in Mengen bis zu 30 Gew.-% und Zinkperoxid in Mengen zwischen 10 und 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgemisch, enthalten.

Bekannte Anzündsätze enthalten als Initialexplosivstoffe Verbindungen, insbesondere des Bleis, die sich von Trinitropolyphenolen, wie beispielsweise Trinitrophenol, Trinitroresorcin oder der Stickstoffwasserstoffsäure ableiten. Darüber hinaus sind auch Anzündsätze bekannt, die Doppelsalze des Bleis, zum Beispiel Hypophosphitnitrat, enthalten. Beim Abbrand dieser Anzündsätze treten erhöhte Konzentrationen an Blei und seinen Verbindungen in der Umgebungsluft auf, die die zulässigen Grenzkonzentrationen bereits nach geringer Schußzahl erreichen. Es wurden bereits Lösungen vorgeschlagen, die aus Schwermetallfreien Initialexplosivstoffen bestehen. Als solches hat sich insbesondere Diazodinitrophenol durchgesetzt. Die Diazodinitrophenol-haltigen Anzündsätze, beispielsweise mit Zinkperoxid als Sauerstoff-liefernde Substanz, zeigen jedoch sehr starke Gasdruckstöße, die durch das heftig reagierende Diazodinitrophenol verursacht sind. Dies kann zu Störungen der Funktion in der Waffe oder der Innen- und Außenballistik führen. Daneben zeigt Diazodinitrophenol eine erhöhte thermische Reaktivität.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit verbesserte Blei- und Barium-freie Anzündsätze mit Initialexplosivstoffen im Gemisch mit Sauerstoff-liefernden Substanzen.

Eine erste Ausführungsform zur Lösung des vorgenannten Problems besteht daher in Blei- und Barium-freien Anzündsätzen mit Initialexplosivstoffen im Gemisch mit Sauerstoff-liefernden Substanzen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Initialexplosivstoffe aus Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalzen von Dinitrobenzofuroxanen und die Sauerstoff-liefernden Substanzen aus Metallperoxiden, Nitraten von Ammonium, Guanidin, Aminoguanidin, Triaminoguanidin, Dicyandiamidin sowie den Elementen Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Cer und/oder mehrwertigen Metalloxiden ausgewählt sind.

Die erfindungsgemäßen Anzündsätze weisen bei Feucht-/Warmlagerung eine verbesserte Stabilität gegenüber dem Stand der Technik auf.

Als Initialexplosivstoff im Sinne der vorliegenden Erfindung können neben den bekannten Salzen von Mono- und/oder Dinitrodihydroxydiazobenzol, Diazodinitrophenol, Triazol- und Tetrazolverbindungen, beispielsweise die Salze des Nitrotriazolons, die Salze von Dinitrobenzofuroxan, insbesondere das Kaliumsalz, eingesetzt werden. Als organische Verbindungen mit funktionellen Azidgruppen ist insbesondere das Cyanursäuretriazid, Triazidotrinrobenzol, Styphnyldiazid oder das 2-Pikryl-5-nitrotetrazol zu erwähnen.

Erfindungsgemäß werden die Initialexplosivstoffe vorzugsweise in einem Anteil von 5 bis 70 Gew.-%, insbesondere 30 bis 60 Gew.-% bezogen auf die Gesamt-mischung eingesetzt.

Als Sauerstoff-liefernde Substanzen sind neben dem aus dem Stand der Technik ans ich bekannten Metallperoxid Zinkperoxid auch weitere Sauerstoff-liefernde Substanzen einsetzbar. Als weitere Substanzen in diesem Sinne können im Anzündsatz beispielsweise eingesetzt werden: Zinndioxid, Cerdioxid Wolframtrioxid und/oder Nitrate von Ammonium, Guanidin, Aminoguanidin, Triaminoguanidin, Dicyandiamidin sowie den Elementen Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Cer, insbesondere Kaliumnitrat oder basische Cernitrate. Die Menge an Sauerstoff-liefernden Substanzen in den erfindungsgemäßen Anzündsätzen kann beispielsweise zwischen 5 und 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-mischung, schwanken. Besonders bevorzugt im Sinne der Erfindung ist eine Menge von 8 bis 60 Gew.-% der Sauerstoff-liefernden Substanzen. Die Substanz kann sowohl in feinkörnigem Zustand als auch grobkörnig eingesetzt werden. Feinkörnige Substanzen mit einer mittleren Korngröße von ca. 10 µm werden vorzugsweise dann eingesetzt, wenn die Anzündsätze als verpreßte Ladungen verwendet werden, während grobkörnige Substanzen mit einer Korngröße von etwa 30 µm für weniger stark verdichtete Ladungen, beispielsweise in Randfeuersätzen besonders geeignet sind.

Erfindungsgemäß können die Anzündsätze weiterhin Sensibilisatoren, Reduktionsmittel, Friktionsmittel, Sekundärsprengstoffe und/oder Inertstoffe enthalten.

Im Falle der Anwesenheit von Sensibilisatoren, vorzugsweise Tetrazen, können Anteile von 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-mischung vorhanden sein.

Reduktionsmittel, die einen Beitrag zur Umsetzung liefern, eignen sich in den erfindungsgemäßen Anzündsätzen zur Verbesserung des Anzündvermögens und bewirken teilweise auch eine Erhöhung der mechanischen Empfindlichkeit. Geeignete Stoffe sind vorzugsweise ausgewählt aus Kohlenstoff und/oder Metallpulvern, insbesondere von Bor, Aluminium, Cer, Titan, Zirkon, Magnesium und Silizium, Metallegierungen, insbesondere Cer-Magnesium, Cer-Silizium, Titan-Aluminium, Aluminium-Magnesium, Calciumsilizid und Metallsulfiden, insbesondere Antimonsulfid und Molybdänsulfid sowie Metallhydride, beispielsweise Titanhydrid, insbesondere in einem Anteil von 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-mischung. Einige Reduktionsmittel können gleichzeitig auch die Funktion eines Friktionsmittels erfüllen, wie beispielsweise Antimonsulfide oder Calciumsilizide. Während der Anteil der Reduktionsmittel im Anzündsatz 0 bis 20 Gew.-% betragen kann, können Friktionsmittel, die nicht an der Umsetzung während des Abbrands teilnehmen in Mengen von bis zu 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-mischung, in den erfindungsgemäßen Anzündsätzen vorhanden sein. Solche Friktionsmittel an sich sind bekannt; als Beispiel sei Glaspulver genannt.

Als weitere Komponenten, die einen Beitrag zur Umsetzung liefern, sind insbesondere Sekundärexplosivstoffe geeignet, wie beispielsweise Nitrocellulose oder Pentaerythrittetranitrat. Als weitere Beispiele seien Okto-gen und Hexogen genannt, sowie Aminoverbindungen von nitrierten Aromaten, beispielsweise des Trinitrobenzols, wie Mono-, Di- oder Triaminotrinitrobenzol oder Aminohexanitrodiphenyl, weiterhin die Acylierungsprodukte dieser Verbindungen wie beispielsweise

Hexanitrooxanilid oder Hexanitrodiphenylharnstoff. Ferner zählen beispielsweise zu diesen Sekundärexplosivstoffen Hexanitrostilben, Hexanitrodiphenyloxid, Hexanitrodiphenylsulfid, Hexanitrodiphenylsulfon und Hexanitrodiphenylamin sowie Tetranitrocarbazol, Tetranitroacridon oder Polyvinylnitrat sowie Nitrotriazolon und seine Verbindungen. Der Anteil dieser Stoffe am Anzündsatz kann 0 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmischung ausmachen.

Als Inertstoffe eignen sich in den erfindungsgemäßen Anzündsätzen an sich bekannte Stoffe, die oft auch zur Abstimmung zur Eigenschaften dieser Sätze auf den jeweiligen Verwendungszweck miteingesetzt werden. Insbesondere seien hier Bindemittel, Klebstoffe, Farbstoffe, Passivatoren und/oder Mittel zur Geruchscharakterisierung erwähnt, die vorzugsweise in einem Anteil von 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung enthalten sein können. Beispielhaft seien hier Calciumcarbonat, Titandioxid und/oder weißes Bornitrid genannt.

Zur Verbesserung und Charakterisierung des Geruchs der Satzschwaden können der Satz Mischung oder dem Bindemittel sowie der Satzabdeckung Mittel zur Geruchscharakterisierung beigelegt werden, die geeignet sind, der thermischen Belastung während des Schusses zu widerstehen. Insbesondere wurde in dieser Hinsicht gefunden, daß Vanillin diese Eigenschaften erfüllt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Anzündsätze erfolgt nach an sich bekannten Verfahren durch Sieben der trockenen oder Kneten der wasserfeuchten Mischung. Die Dosierung der wasserfeuchten Masse kann dabei durch Einstreichen der Lochplatten oder durch Strangpressen erfolgen.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

Dieses Beispiel beschreibt einen Anzündsatz für einen Amboß-Anzündhütchen bei einer Satzlademasse von 20 mg.

Eine Mischung aus 45 Gew.-Teilen Kaliumdinitrobenzofuroxanat, 5 Gew.-Teilen Tetrazen, 30 Gew.-Teilen Zinkperoxid, 15 Gew.-Teilen Zinndioxid und 5 Gew.-Teilen Titan wurde mit 22 Gew.-Teilen Wasser homogenisiert und durch Einstreichen in Lochplatten dosiert. Nach dem Einbringen in Anzündhütchen wurde getrocknet und gepreßt.

Die erfindungsgemäße Zündstoffmischungen zeigte bei Feucht/Warm-Lagerung bei einer Temperatur von 71°C und einer Luftfeuchtigkeit von 90% im Verlauf von 7 Tagen eine bessere Stabilität als ein konventioneller Diazol-haltiger Anzündsatz. Bei der Untersuchung der Empfindlichkeit wurde kein Austreiben des Anzündhütchens aus den Hülsen beobachtet.

##### Vergleichsbeispiel 1

Eine wasserfeuchte Mischung aus 40 Gew.-Teilen Diazodinitrophenol, 15 Gew.-Teilen Tetrazen, 8 Gew.-Teilen Zinkperoxid, 35 Gew.-Teilen Glaspulver (120 bis 170 µm) und 2 Gew.-Teilen Adhesin® (Klebstoff) wurde mit einer Lademasse von 18 mg in Randfeuerhülsen 22lfB eingeschleudert.

Der Anzündsatz benötigte zur sicheren Durchzündung als Verdämmung eine Lackschicht aus 3 bis 4 mg Vinnapas® Ä50, die zur Geruchscharakterisierung 0,2 mg Vanillin enthielt.

#### Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wurde ein Anzündsatz für Randfeuerpatronen 22lfB, Satzlademasse 16 mg, hergestellt. Eine Mischung aus 47 Gew.-Teilen Kaliumdinitrobenzofuroxanat, 10 Gew.-Teilen Tetrazen, 8 Gew.-Teilen Zinkperoxid, 34 Gew.-Teilen Glaspulver (90 bis 200 µm) und 1 Gew.-Teil Adhesin® (Klebstoff) wurde analog Beispiel 1 laboriert.

Der Anzündsatz zündete ohne Abdecklack als Verdämmung durch und erzielte eine der handelsüblichen Munition vergleichbare Innen- und Außenballistik.

#### Patentansprüche

1. Blei- und Barium-freie Anzündsätzen mit Initialexplosivstoffen im Gemisch mit Sauerstoff-liefernden Substanzen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Initialexplosivstoffe aus Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalzen von Dinitrobenzofuroxanen und die Sauerstoff-liefernden Substanzen aus Metallperoxiden, Nitraten von Ammonium, Guanidin, Aminoguanidin, Triaminoguanidin, Dicyandiamidin sowie den Elementen Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Cer und/oder mehrwertigen Metalloxiden ausgewählt sind.
2. Anzündsätze nach Anspruch 1 mit einem Anteil der Initialexplosivstoffe von 5 bis 70 Gew.-%, insbesondere 30 bis 60 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmischung.
3. Anzündsätze nach Anspruch 1 mit einem Anteil der Sauerstoff-liefernden Substanzen von 5 bis 70 Gew.-%, insbesondere 8 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung.
4. Anzündsätze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallperoxid Zinkperoxid ist.
5. Anzündsätze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide ausgewählt sind aus Cerdioxid, Wolframtrioxid und/oder Zinndioxid.
6. Anzündsätze nach Anspruch 1, enthaltend weiterhin Sensibilisatoren, Reduktionsmittel, Friktionsmittel, Sekundärsprengstoffe und/oder Inertstoffe.
7. Anzündsätze nach Anspruch 6, enthaltend Tetrazen als Sensibilisator, insbesondere in einem Anteil von 0 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmischung.
8. Anzündsätze nach Anspruch 6, wobei die Reduktionsmittel ausgewählt sind aus Kohlenstoff, Metallpulvern, insbesondere von Bor, Aluminium, Cer, Titan, Zirkon, Magnesium und/oder Silizium, Metalllegierungen, insbesondere Cer-Magnesium, Cer-Silizium, Titan-Aluminium, Aluminium-Magnesium, Calciumsilizid und Metallsulfiden, insbesondere Antimonsulfid und/oder Molybdänsulfid sowie Metallhydriden, beispielsweise Tintanhydrid, insbesondere in einem Anteil von 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung.
9. Anzündsätze nach Anspruch 6, enthaltend Glaspulver als Friktionsmittel, insbesondere in einem Anteil von 0 bis 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung.
10. Anzündsätze nach Anspruch 6, wobei die Sekundärsprengstoffe ausgewählt sind aus Hexogen, Oktogen und Aminoverbindungen von nitrierten Aromaten, insbesondere in einem Anteil von 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung.
11. Anzündsätze nach Anspruch 6, wobei die Inert-

stoffe ausgewählt sind aus Bindemitteln, Klebstoffen, Farbstoffen, Passivatoren und/oder Mittel zur Geruchscharakterisierung, insbesondere in einem Anteil von 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung.

5

12. Anzündsätze nach Anspruch 11, wobei das Mittel zur Geruchscharakterisierung Vanillin ist.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65